

06. 8. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 30 SEP 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 8月19日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-295636
[ST. 10/C]: [JP2003-295636]

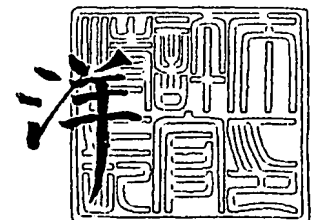
出 願 人
Applicant(s): 東洋紡績株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 03-0395
【提出日】 平成15年 8月19日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 B32B 27/36
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究
 所内
 【氏名】 伊藤 勝也
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究
 所内
 【氏名】 向山 幸伸
【特許出願人】
 【識別番号】 000003160
 【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100102211
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 森 治
【選任した代理人】
 【識別番号】 100056800
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 林 清明
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 028727
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9709127

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

少なくとも一方向の初期弾性率が $2.5 \sim 10 \text{ GPa}$ 、衝撃強度が $40 \sim 10000 \text{ J/mm}$ 、少なくとも一方向の 150°C での熱収縮率が $-0.5 \sim 6\%$ である基材フィルムの少なくとも一方の面に易接着性塗布層を有し、ヘイズが $0.001 \sim 7\%$ であることを特徴とするポリエステルフィルム。

【請求項 2】

基材フィルムの縦方向及び横方向の 150°C での熱収縮率がいずれも $0 \sim 4\%$ であることを特徴とする請求項 1 記載のポリエステルフィルム。

【請求項 3】

基材フィルムがポリエチレンテレフタレート系樹脂 (A) $10 \sim 90$ 重量%と、ポリブチレンテレフタレート系樹脂及び／又はポリトリメチレンテレフタレート系樹脂 (B) $90 \sim 10$ 重量%とを配合したポリエステル系樹脂組成物からなることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のポリエステルフィルム。

【請求項 4】

基材フィルムの還元粘度が 0.80 以上であることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載のポリエステルフィルム。

【請求項 5】

易接着性塗布層が少なくともバインダー (C) 及び硬化剤 (D) を含有するコート液から形成されてなることを特徴とする請求項 1、2、3 又は 4 記載のポリエステルフィルム。

【請求項 6】

易接着性塗布層を形成するためのコート液を塗布した後、少なくとも一軸延伸されてなることを特徴とする請求項 1、2、3、4 又は 5 記載のポリエステルフィルム。

【請求項 7】

包装材として用いられることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5 又は 6 記載のポリエステルフィルム。

【書類名】 明細書**【発明の名称】** ポリエステルフィルム**【技術分野】****【0001】**

本発明は、食品包装用、成形加工用に適した耐衝撃性、耐ピンホール性及びボイル処理でのガスバリア性の安定したポリエステルフィルムに関するものである。

【背景技術】**【0002】**

ポリエチレンテレフタレート系樹脂に代表されるポリエステルフィルムは、力学的特性、耐熱性などから様々な用途に展開されている。しかし、柔軟性や成形加工性に劣るため、使用できない用途もみられる。一方、6-ナイロンに代表されるポリアミドフィルムは、柔軟性、耐ピンホール性やガスバリア性に優れるため、食品包材などに多数使用されている。しかし、吸湿による寸法安定性が乏しいため、ボイル、レトルト食品用途や工業用には使用することが難しい。

【0003】

そのため、ポリアミドの特性の一つである柔軟性を持ったポリエステルフィルムが検討されている。大半は、共重合ポリエステルを基材樹脂の全て、または一部に使用することにより、柔軟性を付与するものであるが、力学的強度や弾性率が低下するため、印刷などの後加工時に問題を生ずることがある。

【0004】

このようなことから、結晶性ポリエステルからなるフィルムに柔軟性を持たせる検討も行われており、例えば、ポリエチレンテレフタレート系樹脂とポリブチレンテレフタレート系樹脂を配合したフィルムが知られている（特許文献1、2、3参照）。

【0005】

しかし、これらのフィルムは易接着性塗布層が設けられていないため、インキの易接着性が不良であったり、金属又は無機酸化物による蒸着層を設けた際の密着性が乏しいことからボイル処理後などのガスバリア性の安定性が不良になったりする問題があった。また、易接着性塗布層を形成する条件を最適化しないと、白化などの問題が発生していた。

【特許文献1】 特開2002-037993号公報**【特許文献2】** 特開2002-179892号公報**【特許文献3】** 特開2002-321277号公報**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

本発明は、上記従来のフィルムの有する問題点に鑑みなされたものであって、機械的強度、耐熱性、耐薬品性、絶縁性、熱寸法安定性に優れ、かつ強靱性、耐ピンホール性、耐屈曲性、耐落下破袋性及び耐衝撃性等を要求される分野であるボイルやレトルト処理を必要とする分野、熱成形や真空成形が可能な分野、水分含有食品や薬品等の包装袋など各種用途に供するのに適したポリエステルフィルムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】**【0007】**

上記目的を達成するため、本発明のポリエステルフィルムは、少なくとも一方向の初期弾性率が2.5～10GPa、衝撃強度が40～10000J/mm、少なくとも一方向の150℃での熱収縮率が-0.5～6%である基材フィルムの少なくとも一方の面に易接着性塗布層を有し、ヘイズが0.001～7%であることを特徴とする。

【0008】

また、この場合において、基材フィルムの縦方向及び横方向の150℃での熱収縮率をいずれも0～4%とすることができる。

【0009】

この場合において、基材フィルムがポリエチレンテレフタレート系樹脂A10～90重

量%と、ポリブチレンテレフタレート系樹脂及び／又はポリトリメチレンテレフタレート系樹脂B90～10重量%とを配合したポリエステル系樹脂組成物からなることができる。

【0010】

また、この場合において、基材フィルムの還元粘度を0.80以上とすることができる。

【0011】

また、この場合において、易接着性塗布層を少なくともバインダーC及び硬化剤Dを含むコート液から形成されてなるものとすることができる。

【0012】

また、この場合において、易接着性塗布層を形成するためのコート液を塗布した後、少なくとも一軸延伸されてなるであることができる。

【0013】

また、この場合において、ポリエステルフィルムが包装材料として用いられることができる。

【発明の効果】

【0014】

本発明において、機械的強度、耐熱性、耐薬品性、絶縁性、寸法安定性などに優れ、かつ強靱性、耐ピンホール性、耐屈曲性、耐落下破袋性及び耐衝撃性等を要求される分野であるボイルやレトルト処理を必要とする分野、熱成形や真空成形が可能な分野、水分含有食品や薬品等の包装袋など各種用途に用いられるポリエステルフィルムを得ることができた。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明のポリエステルフィルムは、少なくとも一方向の初期弾性率が2.5～10GPa、衝撃強度が40～10000J/mm、少なくとも一方向の150℃での熱収縮率が-0.5～6%である基材フィルムの少なくとも一方の面に易接着性塗布層を有し、ヘイズが0.001～7%である。

【0016】

本発明のポリエステルフィルムを形成する基材フィルムの少なくとも一方向の初期弾性率は2.5～10GPa、好ましくは2.7～10GPa、より好ましくは縦及び横方向の初期弾性率が2.7～10GPaである。2.5GPa未満では、高速での印刷中にフィルムの破断が発生したり、印刷ずれが起こったり、また袋にした場合の取り扱いが難しくなる。10GPaを超えるとフィルムの生産性が不良となる。

【0017】

本発明のポリエステルフィルムを形成する基材フィルムは、衝撃強度が40～10000J/mm、好ましくは60～1000J/mmである。40J/mm未満では、内容物を充填した袋とした場合に落下などによる破袋が発生することがある。10000J/mmを超えるとフィルムの生産性が不良となる。

【0018】

本発明のポリエステルフィルムを形成する基材フィルムは、少なくとも一方向の150℃での熱収縮率が-0.5～6%、好ましくは0～4%、さらに好ましくは0～1.5%である。-0.5%又は6%を越えると、印刷などの後乾燥工程でフィルムの変形が生じ好ましくない。さらに好ましくは、基材フィルムの縦方向及び横方向の150℃での熱収縮率がいずれも0～4%である。

【0019】

また、本発明のポリエステルフィルムは、ヘイズが0.001～7%、好ましくは0.01～5%である。ヘイズが0.001%未満であるとフィルムのすべり性が不良になり長尺に巻くことができず、7%を越えると裏印刷した印刷物が見えにくくなるという欠点を有することになる。

【0020】

本発明のポリエステルフィルムを形成する基材フィルムは、好ましくは、ポリエチレンテレフタレート系樹脂A 10～90重量%と、ポリブチレンテレフタレート系樹脂及び／又はポリトリメチレンテレフタレート系樹脂B 90～10重量%とを配合したポリエステル系樹脂組成物からなるフィルムである。ポリエステル系樹脂組成物中ポリエチレンテレフタレート系樹脂A（以下、樹脂Aと略記することがある。）が10～90重量%、好ましくは15～70重量%、より好ましくは20～49重量%、ポリブチレンテレフタレート系樹脂及び／又はポリトリメチレンテレフタレート系樹脂B（以下、樹脂Bと略記することがある。）が90～10重量%、好ましくは85～30重量%、より好ましくは80～51重量%、それぞれ配合してなるものである。樹脂Aが90重量%より多い場合は柔軟性が不足する。樹脂Bが90重量%を越えると樹脂Bの結晶化速度が速いためフィルムの延伸性が乏しくなり製膜時の破断が起こりやすくなる。

【0021】

本発明に用いるポリエチレンテレフタレート系樹脂Aは、還元粘度は0.55～1.20であるのが好ましく、0.55～0.80であるのがより好ましい。還元粘度がこの範囲より小さくなると、実用に供することのできる機械的強度を有するフィルムが得るのが困難となり、この範囲を超えるとフィルムの製膜性が損なわれるので好ましくない。

【0022】

本発明に用いるポリエチレンテレフタレート系樹脂Aは、テレフタル酸及びエチレングリコールを主体とするホモポリマーからなることが好ましいが、耐熱性やその他特性を損なわない範囲で20モル%以下、好ましくは0.1～10モル%の異なる酸成分又はグリコール成分を共重合した共重合ポリエステルであってもよい。

【0023】

本発明に用いるポリエチレンテレフタレート系樹脂が共重合体であるときは、その共重合成分とすることができるモノマーを下記に例示する。

【0024】

共重合に用いることができるジカルボン酸としては、芳香族ジカルボン酸の例としては、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ピフェニルジカルボン酸等を挙げることができる。また、脂肪族ジカルボン酸の例としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、ダイマー酸等を挙げることができ、脂環族ジカルボン酸の例としては、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸とその酸無水物等を挙げることができる。重合性不飽和二重結合を含有するジカルボン酸の例としては、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸として、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、不飽和二重結合を含有する脂環族ジカルボン酸として、2,5-ノルボルネンジカルボン酸無水物、テトラヒドロ無水フタル酸等を挙げることができる。

【0025】

一方、共重合に用いることができるグリコールとしては、炭素数3～10の脂肪族グリコール、炭素数6～12の脂環族グリコール及びエーテル結合含有グリコール等を挙げることができる。炭素数3～10の脂肪族グリコールとしては、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,9-ノナンジオール、2-エチル-2-ブチルプロパンジオール等を挙げることができる。炭素数6～12の脂環族グリコールとしては、1,4-シクロヘキサンジメタノール等を挙げることができる。

【0026】

さらに、エーテル結合含有グリコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、さらにビスフェノール類の二つのフェノール性水酸基にエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドを付加して得られるグリコール類、

例えば2, 2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン等を挙げることができる。

【0027】

また、本発明に用いるポリブチレンテレフタレート系樹脂及び／又はポリトリメチレンテレフタレート系樹脂Bは、これらの樹脂の還元粘度は0.80～2.20であるのが好ましい。極限粘度がこの範囲より小さくなると、実用に供することのできる機械的強度を有するフィルムを得るのが困難になり、この範囲を超えるとフィルムの製膜性が損なわれるので好ましくない。

【0028】

本発明に用いるポリブチレンテレフタレート系樹脂は、テレフタル酸及びブタンジオールを主体とするホモポリマーからなることが好ましいが、耐熱性やその他特性を損なわない範囲で20モル％以下、好ましくは10モル％以下の異なる酸成分又はグリコール成分を共重合した共重合ポリエステルであってもよい。また、ポリトリメチレンテレフタレート系樹脂は、テレフタル酸及びトリメチレングリコールを主体とするホモポリマーからなることが好ましいが、20モル％以下、好ましくは0.1～10モル％の異なる酸成分又はグリコール成分を共重合した共重合ポリエステルであってもよい。

【0029】

本発明に用いるポリブチレンテレフタレート系樹脂又はポリトリメチレンテレフタレート系樹脂が共重合体であるときは、その共重合成分とすることができるモノマーを下記に例示する。

【0030】

共重合に用いることができるジカルボン酸としては、各種のジカルボン酸を用いることができる。このうち、芳香族ジカルボン酸の例としては、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸等を挙げることができる。また、脂肪族ジカルボン酸の例としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、ダイマー酸等を挙げることができ、脂環族ジカルボン酸の例としては、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸とその酸無水物等を挙げることができる。重合性不飽和二重結合を含有するジカルボン酸の例としては、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸として、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、不飽和二重結合を含有する脂環族ジカルボン酸として、2, 5-ノルボルネンジカルボン酸無水物、テトラヒドロ無水フタル酸等を挙げることができる。

【0031】

一方、共重合に用いることができるグリコールとしては、炭素数2～10の脂肪族グリコール、炭素数6～12の脂環族グリコール及びエーテル結合含有グリコール等を挙げることができる。炭素数2～10の脂肪族グリコールとしては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2-エチル-2-ブチルプロパンジオール等を挙げることができる。炭素数6～12の脂環族グリコールとしては、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等を挙げることができる。

【0032】

さらに、エーテル結合含有グリコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、さらにビスフェノール類の二つのフェノール性水酸基にエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドを付加して得られるグリコール類、例えば2, 2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン等を挙げることができる。

【0033】

本発明のポリエステルフィルムを形成する基材フィルムは、該ポリエステルフィルムを

形成するポリエステル系樹脂組成物中に微粒子を任意の量含有させることが可能であり、例えば、二酸化珪素、カオリン、クレー、炭酸カルシウム、テレフタル酸カルシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、リン酸カルシウム、シリコン粒子、等を挙げることができるが、無機系滑剤が好ましい。なお、熔融混合に際し、滑剤の他に、必要に応じて、安定剤、着色剤、酸化防止剤、消泡剤、帯電防止剤等の添加剤を含有させることができる。

【0034】

本発明のポリエステルフィルムは、印刷などの加工時の安定性のために力学的に強度が必要である。そのためには、ポリエステルフィルムの基材フィルムを形成するポリエチレンテレフタレート系樹脂Aと、ポリブチレンテレフタレート系樹脂及び／又はポリトリメチレンテレフタレート系樹脂Bとが熔融押出時に共重合化を進行させないことが好ましい。共重合化を抑制する方法としては、(1) 特定のリン化合物を添加することによりエステル交換反応を抑制する方法、(2) 混合する際の樹脂ペレットサイズを制御し混合をしにくくする方法、(3) 押出機の温度を低く抑えエステル交換を進行しにくくする方法、(4) 押出機のスクリュウをダブルフライト型として樹脂Aと樹脂Bを混合しにくくする方法、(5) 2台の押出機から樹脂A及び樹脂Bをそれぞれ熔融、押出しし、T-ダイから押出す直前に熔融状態のまま導き混合し押出す方法などを挙げることができる。

【0035】

ポリエチレンテレフタレート系樹脂Aとポリブチレンテレフタレート系樹脂又はポリトリメチレンテレフタレート系樹脂のいずれか一方の樹脂Bとが熔融押出時に共重合化を抑制するためリン化合物を添加する場合は、特に限定するものではないが、押出機内での安定性を考えると融点は200℃以上、分子量は200以上のリン化合物を用いることが好ましい。これらのリン化合物は、種類、重合条件等により最適添加量は異なるが、樹脂Aと樹脂Bとのエステル交換反応を抑制するには、0.01～0.3重量%混合することが好ましい。なお、飲料缶など食品用途に使用する場合はFDA（米国食品医薬品局）、ポリオレフィン等衛生協議会などの基準を満たす化合物及び量で使用する必要がある。また、結晶化速度を上げるために、共重合化を抑制するのと併せて、結晶化核剤となる物質を混合することが好ましい。

【0036】

結晶化核剤となる物質は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、分子量2000以下の前記したモノマー構成からなるポリエステル重合体又はポリエステル共重合体、脂肪酸エステルなどの可塑剤に含有させた形で配合することができる。結晶化核剤としては、炭酸カルシウム、非晶性ゼオライト粒子、アナターゼ型二酸化チタン、ルチル型二酸化チタン、リン酸カルシウム、シリカ、カオリン、タルク、クレー、硫酸バリウム、酸化亜鉛、硫化亜鉛などの無機粒子が例示することができ、これらを一般には、0.01～2重量%、好ましくは0.01～1重量%含有させることができる。しかし、これらは添加する物質により添加量、添加手段、添加順序及び粒径などと共に、フィルムの熔融押出条件により結果が大きく異なる。したがって、好ましくはその効果を安定して発現させるためには、分子量2000以下の前記したモノマー構成からなるポリエステル共重合体中に無機粒子を重合時に添加することによりマスターバッチペレットを作成し、それを少なくとも基材となる樹脂A及び樹脂Bのペレット又はマスターバッチペレットをドライブレンドし、熔融、押出する方法によることが好ましい。樹脂A及び樹脂B中に無機粒子を重合時添加する場合に比べ、混合樹脂中での分散性がより良好になるため結晶化速度がより向上し、ボイル、レトルト処理や熱成形時のポリエステルフィルムの白化が抑制できるものと考えられる。

【0037】

また、ポリエチレンテレフタレート系樹脂Aと、ポリブチレンテレフタレート系樹脂及び／又はポリトリメチレンテレフタレート系樹脂Bとが熔融押出時に共重合化することを抑制するために、混合する際の樹脂ペレットサイズを制御して用いることが好ましい。

【0038】

また、ポリエチレンテレフタレート系樹脂Aと、ポリブチレンテレフタレート系樹脂及

び／又はポリトリメチレンテレフタレート系樹脂Bとが熔融押出時に共重合化することを抑制するために、樹脂を混合熔融してから押出機中を通過しT-ダイから押出されるまで、各部を270℃以下、好ましくは262℃以下に設定することが好ましい。熔融押出工程中に270℃を越える温度のゾーンがあると、樹脂Bに使用できるポリエステルの分解が加速され、樹脂Aと樹脂Bとの共重合化が促進されるためであると考えられる。単一の押出機を使用して本発明のポリエステルフィルムを形成する基材フィルムを製造するには、熔融押出工程において、前記したポリエステル系樹脂組成物を構成する樹脂A、樹脂Bその他の樹脂ペレットを混合し、押出機に投入、熔融し、T-ダイを用いて押出し、静電密着法などにより冷却ロールに密着させ、冷却固化させることにより未延伸シートを得る。その際、押出機の温度は、押出機のフィード部、圧縮部及び計量部、さらにフィルタ、樹脂流路またT-ダイまで全て270℃以下、好ましくは262℃以下とすることが好ましい。

【0039】

一般に、樹脂の押出温度条件が文献に記載されている場合は、樹脂がT-ダイに入る直前やT-ダイから出た直後の樹脂温度をもって押出しの温度条件としていることが多い。樹脂がT-ダイに入る直前やT-ダイから出た直後の樹脂温度を制御するだけでは、T-ダイまでの熔融押出工程中の樹脂温度は明確には制御できていない。押出機のスクリー形状などその機台が持つ固有の状態と生産速度や安定性の点から、意図的に押出機のフィード部、圧縮部及び計量部、さらにフィルタ、樹脂流路を変化させることが多く、各部の温度は実際には異なっている場合が多い。

【0040】

また、ポリエチレンテレフタレート系樹脂Aと、ポリブチレンテレフタレート系樹脂及び／又はポリトリメチレンテレフタレート系樹脂Bとが熔融押出時に共重合化することを抑制するために、単一の押出機を使用して本発明のポリエステルフィルムを形成する基材フィルムを製造する場合には、1軸押出機においてスクリーの圧縮部（コンプレッションゾーン）がダブルフライト型のものを使用し、かつ急圧縮型で圧縮比の小さいもの（2.0以下）を用いるのが好ましい。なお、ダブルフライト型のスクリーを有する押出機としては、三菱重工業社製のUBシリーズを例示することができる。

【0041】

また、ポリエチレンテレフタレート系樹脂Aと、ポリブチレンテレフタレート系樹脂及び／又はポリトリメチレンテレフタレート系樹脂Bとが熔融押出時に共重合化することを抑制するために、2台の押出機から樹脂A及び樹脂Bをそれぞれ熔融、押出しし、T-ダイから押出す直前に熔融状態のまま混合して本発明のポリエステルフィルムを形成する基材フィルムを製造することができる。T-ダイから押出す直前に熔融状態のまま混合する方法としては、それぞれの熔融樹脂を別に設けた押出機あるいはスタティックミキサーなど熔融樹脂の混合機に熔融状態のまま導き熔融混合し押出す方法などを挙げることができる。それぞれ熔融した樹脂を混合する機台としては、通常の1軸押出機、2軸押出機、ダイナミックミキサー、スタティックミキサー（ノリタケカンパニー社製など）などを挙げることができる。樹脂A及び樹脂Bが熔融押出時に共重合化することを抑制する好ましい方法としては上記（5）の方法又は（5）の方法と他の方法を組合せた方法を示すことができる。

【0042】

本発明のポリエステルフィルムを形成する基材フィルムは、未延伸シートとして本発明の要件を満たせば使用できるが、好ましくは未延伸シートを少なくとも1軸に延伸する、より好ましくは2軸以上に延伸することで得ることができる。延伸方式は、チューブラー延伸、パンタグラフ方式による同時2軸延伸、リニアモータ方式による同時又は逐次2軸延伸、加熱ロールとテンターの組合せによる逐次2軸延伸などの方式を挙げることができる。逐次2軸方式の場合は、縦—横、横—縦、縦—縦—横、縦—横—縦、縦—横—横、縦—縦—横—横などの延伸方式を挙げることができる。

【0043】

以下に、本発明のフィルムの製造方法を逐次2軸延伸方式を例に示す。ポリエチレンテレフタレート系樹脂Aと、ポリブチレンテレフタレート系樹脂及び／又はポリトリメチレンテレフタレート系樹脂Bの樹脂チップを混合し、一台の押出機に投入し、熔融、混合、押出を行う。押出はTダイにより行い、熔融押出シートをチルロールに静電密着することにより未延伸シートを得る。このとき、チルロールの温度は10～40℃であるのが好ましい。チルロールの温度が40℃を超えると、ポリブチレンテレフタレート系樹脂及び／又はポリトリメチレンテレフタレート系樹脂Bの結晶化により、押出シートが白化し、2軸延伸後もヘイズが悪くなり、印刷層が見えにくくなる。

【0044】

得られた未延伸シートを速度差のある50～100℃の一对の延伸ロールに導き、2.5～5倍に縦方向に延伸し、その縦延伸シートをテンターに導き60～120℃の温度で2.5～5倍に横方向に延伸する。このとき、必要に応じて縦方向、横方向の延伸を温度、倍率を変えて2段階で行うことも任意である。次いで、180～230℃で熱固定することによりポリエステルフィルムを形成する基材フィルムを得ることができる。

【0045】

本発明のポリエステルフィルムを形成する基材フィルムには、少なくとも一方の面に易接着性塗布層、好ましくはバインダーC及び硬化剤Dを含有する易接着性塗布層を形成する必要がある。易接着性塗布層が形成されていない場合は、印刷インキの接着性が不良となったり、金属又は無機酸化物の蒸着層の密着力が不足し、ガスバリア性の安定性が低下する。特にボイル処理の際に、袋状で食品や液体を充填しシールした後に、袋状の充填物を多量に、循環させながらボイル処理する場合、易接着性塗布層がないと蒸着層がはがれやすくなり、ガスバリア性の安定に欠けることになる。

【0046】

本発明においてポリエステルフィルムの易接着性塗布層を形成する方法は、通常のコーティング方法を用いることができ、例えばグラビアコート、マイクログラビアコート、バーコート、リバースロールコート、リバーススキスロールコート、コンマコート、ダムコート、カーテンコート、ディップコート、ブレードコートなどの方式が採用できる。

【0047】

本発明においては延伸製膜が終了したフィルムにコートすることも可能であるが、好ましくは製膜工程中の未延伸シート上にコート液を塗布した後に二軸延伸する方法、より好ましくは一軸延伸後のシートに塗布した後に、その直角方向に延伸することにより得る方法が好ましい。

【0048】

本発明において使用できる易接着性塗布層を形成するバインダーCとしては、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂及びそれらの共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂などが例示される。ポリエステルフィルムを形成する基材フィルムとインキ、蒸着層などの接着性を良好にするには、ポリエステル樹脂が好ましい。

【0049】

本発明で用いるバインダーCとしてのポリエステル樹脂は、スルホン酸金属塩基含有ジカルボン酸0.5～15モル%と、スルホン酸金属塩基を含有しないジカルボン酸85～99.5モル%との混合ジカルボン酸をポリオール成分と反応させて得られた水不溶性のポリエステル共重合体である。上記のスルホン酸金属塩基含有ジカルボン酸としては、5-スルホイソフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホナフタレン-2,7-ジカルボン酸、5-[4-スルホフェノキシ]イソフタル酸等の金属塩が挙げられ、特に好ましいのは5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ナトリウムスルホテレフタル酸である。これらのスルホン酸金属塩基含有ジカルボン酸成分は、全ジカルボン酸成分に対して0.5～15モル%であり、望ましくは、2.0～10モル%である。15モル%を越えると水に対する分散性は向上するが、ポリエステル共重合体の耐水性が著しく低下し、また0.5モル%未満では、水に対する分散性が著しく低下する。ポリエステル共重合体の水に対する分

散性は、共重合成分の種類及び配合比などによって異なるが、上記スルホン酸金属塩基含有ジカルボン酸は水に対する分散性を損なわない限り、少量の方が好ましい。スルホン酸金属塩基を含まないジカルボン酸としては、芳香族、脂環族、脂肪族のジカルボン酸が使用できる。芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸等を挙げることができる。これらの芳香族ジカルボン酸は全ジカルボン酸成分の40モル%以上であることが好ましく、40モル%未満ではポリエステル共重合体の機械的強度や耐水性が低下する。脂肪族及び脂環族のジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、1, 3-シクロヘキサレンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサレンジカルボン酸などが挙げられる。これらの非芳香族ジカルボン酸成分を加えると、場合によっては接着性能が高められるが、一般的にはポリエステル共重合体の機械的強度や耐水性を低下させる。上記混合ジカルボン酸と反応させるポリオール成分としては、炭素数2~8個の脂肪族グリコールまたは、炭素数6~12個の脂環族グリコールであり、具体的には、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、1, 3-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、P-キシリレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、等である。またポリエーテルとして、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどが挙げられる。また、P-オキシエトキシ安息香酸の様なオキシカルボン酸成分を共重合させてもよい。

【0050】

また、バインダーCのポリエステル樹脂としてはポリエステル系グラフト共重合体も使用することができる。本発明において「グラフト化」とは、幹ポリマー主鎖に、主鎖とは異なる重合体からなる枝ポリマーを導入することにある。

(ポリエステル系グラフト共重合体)

グラフト重合は、一般には、疎水性共重合性ポリエステル樹脂を有機溶剤中に溶解させた状態において、ラジカル開始剤を使用して少なくとも1種の重合性不飽和単量体を反応せしめることにより実施される。グラフト化反応終了後の反応生成物は、所望の疎水性共重合性ポリエステルと重合性不飽和単量体とのグラフト共重合体の他に、グラフト化を受けなかった疎水性共重合性ポリエステル樹脂及び疎水性共重合性ポリエステルにグラフト化しなかった上記不飽和単量体の重合体をも含有している。本発明におけるポリエステル系グラフト共重合体とは、上記したポリエステル系グラフト共重合体ばかりではなく、これに未反応の疎水性共重合性ポリエステル、グラフト化しなかった不飽和単量体の重合体等も含む反応混合物もいう。

【0051】

本発明において、疎水性共重合性ポリエステル樹脂に少なくとも1種の重合性不飽和単量体をグラフト重合させて得られるポリエステル系グラフト共重合体の酸価は、600 eq/106 g以上であることが好ましい。より好ましくは、1200 eq/106 g以上である。グラフト共重合体の酸価が600 eq/106 g未満である場合は、本発明の目的であるグラフト共重合体含有層に被覆される層との接着性が十分とはいえなくなる。

【0052】

また、本発明の目的に適合する望ましいグラフト共重合体を得るための、疎水性共重合性ポリエステル樹脂と重合性不飽和単量体との重量比率は、ポリエステル/重合性不飽和単量体=40/60~95/5の範囲が望ましく、さらに望ましくは55/45~93/7、最も望ましくは60/40~90/10の範囲である。疎水性共重合性ポリエステル樹脂の重量比率が40重量%未満であると、ポリエステル樹脂の優れた接着性を発揮することができなくなる。一方、疎水性共重合性ポリエステル樹脂の重量比率が95重量%より大きいときは、ポリエステル樹脂の欠点であるブロッキングが起りやすくなる。

【0053】

本発明で用いるポリエステル系グラフト共重合体は、有機溶媒の溶液又は分散液、ある

いは水系溶媒の溶液又は分散液の形態になる。特に水系溶媒の分散液、つまり水分散樹脂の形態が、作業環境、塗布性の点で好ましい。このような水分散樹脂は、通常、有機溶媒中で、前記疎水性共重合性ポリエステル樹脂に、少なくとも1種の親水性の重合性不飽和単量体をグラフト重合し、次いで、水添加、有機溶媒留去により得ることができる。

【0054】

上記ポリエステル系グラフト共重合体は、レーザー光散乱法により測定される平均粒子径が500nm以下、特に10～500nmの、半透明ないし乳白色の外観を呈するのが好ましい。重合方法の調整により多様な粒子径のグラフト共重合体を得られる。分散安定性の点からは、平均粒子径400nm以下が好ましく、より好ましくは300nm以下である。500nmを越えるとこの被覆膜表面の光沢の低下がみられ、透明性が低下する。一方10nm未満では、本発明の目的である耐水性が低下するため好ましくない。

【0055】

また、疎水性共重合性ポリエステル樹脂にグラフトさせる重合性不飽和単量体とは、親水性のラジカル重合性単量体をいい、親水基を有するか、後親水基に変化できる基を持つラジカル重合可能な単量体である。親水基として、カルボキシル基、水酸基、リン酸基、亜リン酸基、スルホン酸基、アミド基、第4級アンモニウム塩基等を挙げることができる。一方、親水基に変化できる基として、酸無水物基、グリシジル基、クロル基等を挙げることができる。これらの基の中でも水分散性、グラフト共重合体の酸価を挙げる点から、カルボキシル基が好ましい。したがって、カルボキシル基を有するか、カルボキシル基になり得る基を有する重合性不飽和単量体が好ましい。

【0056】

ポリエステル系グラフト共重合体のガラス転移温度は、30℃以下、好ましくは10℃以下である。ガラス転移温度が30℃以下のポリエステル系グラフト共重合体をグラフト共重合体含有層に用いることにより、接着性に優れたポリエステルフィルムが得られる。グラフト共重合体の物性が上記範囲をはずれると、グラフト共重合体を含むグラフト共重合体含有層の効果が発揮されにくくなる。

【0057】

(疎水性共重合性ポリエステル樹脂)

本発明において、疎水性共重合性ポリエステル樹脂とは、本来それ自身で水に分散又は溶解しない本質的に水不溶性である必要がある。水に分散する又は溶解するポリエステル樹脂を、グラフト重合に使用すると、本発明の目的である接着性、耐水性が悪くなる。この疎水性共重合性ポリエステル樹脂のジカルボン酸成分の組成は、芳香族ジカルボン酸60～99.5モル%、脂肪族ジカルボン酸及び／又は脂環族ジカルボン酸0～40モル%、重合性不飽和二重結合を含有するジカルボン酸0.5～10モル%であることが好ましい。芳香族ジカルボン酸が60モル%未満である場合や脂肪族ジカルボン酸及び／又は脂環族ジカルボン酸が40モル%を越えた場合は、接着強度が低下する。

【0058】

また、重合性不飽和二重結合を含有するジカルボン酸が0.5モル%未満の場合、疎水性共重合性ポリエステル樹脂に対する重合性不飽和単量体の効率的なグラフト化が行われにくくなり、逆に10モル%を越える場合は、グラフト化反応の後期に余りにも粘度が上昇し、反応の均一な進行を妨げるので好ましくない。より好ましくは、芳香族ジカルボン酸は70～98モル%、脂肪族ジカルボン酸及び／又は脂環族ジカルボン酸0～30モル%、重合性不飽和二重結合を含有するジカルボン酸2～7モル%である。

【0059】

本発明において使用できる易接着性塗布層を形成するバインダーCとしてのウレタン樹脂Uは、末端イソシアネート基を親水性基でブロックした熱反応型の水溶性ウレタンである。イソシアネート基のブロック剤としては、重亜硫酸塩類、およびスルホン基を含有したフェノール類、アルコール類、ラクタム類、オキシム類、および活性メチレン化合物類等、多数の化合物が適用でき、ブロック化されたイソシアネート基は、ウレタンプレポリマーを親水化あるいは水溶化し、またブロック剤は、フィルム製造時の乾燥あるいは熱セ

ット等によっては得られる。このブロック型イソシアネート基を含有する樹脂Uに熱エネルギーが与えられると、ブロック剤がイソシアネート基からはずれるため、樹脂Uは自己架橋する。塗布液調整時の樹脂Uは、親水性であるため耐水性が悪いが、塗布、乾燥、および熱セットして熱反応が完了すると、ウレタン樹脂Uの親水基がはずれるため、耐水性が良好な塗膜が得られる。上記ブロック剤のうち、熱処理温度及び熱処理時間が適当で、工業的に広く用いられるものとしては、重亜硫酸塩類が好ましい。上記樹脂Uにおいて使用される、ウレタンプレポリマーの化学組成としては、(1) 分子内に2個以上の活性水素原子を有する分子量が200~20,000の化合物、(2) 分子内に2個以上のイソシアネート基を有する有機ポリイソシアネート、および、場合によっては(3) 分子内に少なくとも2個の活性水素原子を有する鎖伸長剤を反応せしめて得られる、末端イソシアネート基を有する化合物である。上記(1)の化合物として一般に知られているのは、末端又は分子中に2個以上のヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、あるいは、メルカプト基を含むものであり、特に好ましい化合物としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、およびポリエーテルエステルポリオール等が挙げられる。ポリエーテルポリオールとしては、例えばエチレンオキシド及びプロピレンオキシド等のアルキレンオキシド類、あるいはスチレンオキシド及びエピクロルヒドリン等を重合した化合物、およびそれらのランダム共重合、ブロック共重合、あるいは多価アルコールへの付加重合を行って得られた化合物等がある。ポリエステルポリオール及びポリエーテルエステルポリオールとしては、主として直鎖状、あるいは、分岐状の化合物が挙げられる。コハク酸、アジピン酸、フタル酸、あるいはそれらの酸無水物等と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール及びトリメチロールプロパン等の飽和及び不飽和のアルコール類、比較的分子量のポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコール等のポリアルキレンエーテルグリコール類、およびそれらの混合物との間の縮合により得ることができる。さらに、ポリエステルポリオールとしては、ラクトン及びヒドロキシ酸から得られるポリエステル類、またポリエーテルエステルポリオールとしては、予め製造されたポリエステル類にエチレンオキシド、または、プロピレンオキシド等を付加せしめたポリエーテルエステル類も使用することができる。上記(2)の有機ポリイソシアネートとしては、トルイレンジイソシアネートの異性体類、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類、キシリレンジイソシアネート等の芳香族脂肪族ジイソシアネート類、イソホロンジイソシアネート、および4,4-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート類、ヘキサメチレンジイソシアネート、および2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート類、あるいはこれら化合物を単一あるいは複数でトリメチロールプロパンなどと予め付加させたポリイソシアネート類が挙げられる。上記(3)の少なくとも2個の活性水素を有する鎖伸長剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、および1,6-ヘキサジオールなどのグリコール類、グリセリン、トリメチロールプロパン、およびペンタエリスリトール等の多価アルコール類、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、およびピペラジン等のジアミン類、モノエタノールアミン、およびジエタノールアミン等のアミノアルコール類、チオジエチレングリコール等のチオジグリコール類、および水が挙げられる。

【0060】

また、ポリアクリル樹脂はアクリル酸もしくはその誘導体及び必要に応じてビニル基を有するアクリル酸(誘導体)以外の単量体を重合させて得られる。使用される単量体としては、アクリル酸、メタアクリル酸(以下、アクリル酸及び/又はメタアクリル酸を(メタ)アクリル酸とする)(メタ)アクリル酸の低級アルキルエステル(例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、2-エチルヘキシルエステル)、メチルメタアクリレート、ヒドロキシメチルアクリレート、スチレン、グリシジルメタアクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレートなどが例示される。

【0061】

本発明においては、易接着性塗布層に硬化剤DHを含有することが好ましい。硬化剤Dとしては、アルキル化フェノール類、クレゾール類等のホルムアルデヒドとの縮合物のフェノールホルムアルデヒド樹脂；尿素、メラミン、ベンゾグアナミン等とホルムアルデヒドとの付加物、この付加物と炭素原子数が1～6のアルコールからなるアルキルエーテル化合物等のアミノ樹脂；多官能性エポキシ化合物；多官能性イソシアネート化合物；ブロックイソシアネート化合物；多官能性アジリジン化合物；オキサゾリン化合物等を用い得る。フェノールホルムアルデヒド樹脂としては、例えば、アルキル化（メチル、エチル、プロピル、イソプロピル又はブチル）フェノール、p-tert-アミルフェノール、4, 4'-sec-ブチリデンフェノール、p-tert-ブチルフェノール、o-, m-, p-クレゾール、p-シクロヘキシルフェノール、4, 4'-イソプロピリデンフェノール、p-ノニルフェノール、p-オクチルフェノール、3-ペンタデシルフェノール、フェノール、フェニル o-クレゾール、p-フェニルフェノール、キシレノール等のフェノール類とホルムアルデヒドとの縮合物を挙げることができる。

【0062】

アミノ樹脂としては、例えば、メトキシ化メチロール尿素、メトキシ化メチロールN, N-エチレン尿素、メトキシ化メチロールジシアンジアミド、メトキシ化メチロールメラミン、メトキシ化メチロールベンゾグアナミン、ブトキシ化メチロールメラミン、ブトキシ化メチロールベンゾグアナミン等が挙げられるが好ましくはメトキシ化メチロールメラミン、ブトキシ化メチロールメラミン、およびメチロール化ベンゾグアナミン等を挙げることができる。

【0063】

多官能性エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル及びそのオリゴマー、水素化ビスフェノールAのジグリシジルエーテル及びそのオリゴマー、オルソフタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、p-オキシ安息香酸ジグリシジルエステル、テトラハイドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサハイドロフタル酸ジグリシジルエステル、コハク酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル、セバシン酸ジグリシジルエステル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル及びポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル類、トリメリット酸トリグリシジルエステル、トリグリシジルイソシアヌレート、1, 4-ジグリシジルオキシベンゼン、ジグリシジルプロピレン尿素、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールトリグリシジルエーテル、グリセロールアルキレンオキサイド付加物のトリグリシジルエーテル等を挙げることができる。

【0064】

多官能性イソシアネート化合物としては、低分子又は高分子の芳香族、脂肪族のジイソシアネート、3価以上のポリイソシアネートを用い得る。ポリイソシアネートとしては、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、およびこれらのイソシアネート化合物の3量体がある。さらに、これらのイソシアネート化合物の過剰量と、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ソルビトール、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の低分子活性水素化合物、またはポリエステルポリオール類、ポリエーテルポリオール類、ポリアミド類等の高分子活性水素化合物とを反応させて得られる末端イソシアネート基含有化合物を挙げることができる。

【0065】

ブロック化イソシアネートは上記イソシアネート化合物とブロック化剤とを従来公知の適宜の方法より付加反応させて調製し得る。イソシアネートブロック化剤としては、例え

ば、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、ニトロフェノール、クロロフェノール等のフェノール類；チオフェノール、メチルチオフェノール等のチオフェノール類；アセトキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム等のオキシム類；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類；エチレンクロロヒドリン、1, 3-ジクロロ-2-プロパノール等のハロゲン置換アルコール類； ϵ -ブタノール、 ϵ -ペンタノール等の第3級アルコール類； ϵ -カプロラクタム、 δ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタム、 β -プロピルラクタム等のラクタム類；芳香族アミン類；イミド類；アセチルアセトン、アセト酢酸エステル、マロン酸エチルエステル等の活性メチレン化合物；メルカプタン類；イミン類；尿素類；ジアリール化合物類；重亜硫酸ソーダ等を挙げることができる。

【0066】

これらの架橋剤Dは、それぞれ単独又は2種以上混合して用い得る。架橋剤Dの配合量としては、バインダーC 100重量部に対して、好ましくは10～150重量部、より好ましくは20～120重量部である。10重量部未満では、十分な架橋効果が発現しないためボイル処理時の蒸着膜のはく離や破壊が起こりボイル処理後のガスバリア性が不良となる。150重量部を越えると、コート後の延伸が難しくなり易接着性塗布層を有するフィルムが得られにくくなる。

【0067】

本発明において易接着性塗布層中に粒子、帯電防止剤、界面活性剤、酸化防止剤、耐光剤、ゲル化防止剤などを含有することはできる。

【0068】

本発明において、硬化剤D又は自己架橋型の樹脂により、易接着性塗布層の耐水性やボイル処理時の蒸着膜のはく離や破壊が起こりボイル処理後のガスバリア性が不良となることを防ぐには、架橋させるために十分な温度をかける必要がある。しかし、二軸延伸終了後のフィルムにコートする場合は、ポリエステルフィルムを形成する基材フィルムの安定性の点から架橋に十分な温度を与えることが難しくなる。よってフィルムの熱固定と同時に架橋を進めることができる製膜工程内でのコートが好ましく、一軸延伸後シートにコートする方法がより好ましい。

【0069】

本発明において好ましいバインダーC、架橋剤Dの組合せは、ポリエステル樹脂共重合体とメラミン系樹脂、ポリビニルアルコール樹脂とメラミン系樹脂、ポリエステル樹脂共重合体とイソシアネート樹脂を少なくとも易接着性塗布層中に含有することである。また、自己架橋するポリエステル系グラフト共重合体も好ましい。

【0070】

本発明においては、ヘイズ、製膜安定性及び易接着性塗布層の耐水性やボイル処理時の蒸着膜のはく離や破壊が起こりボイル処理後のガスバリア性を両立させるため、好ましくは、一軸延伸シートに塗布したコート液は乾燥させてから、テンターへ導くことが好ましい。ポリブチレンテレフタレート系樹脂及びポリトリエチレンテレフタレート系樹脂はポリエチレンテレフタレート系樹脂に比べ結晶化速度が速いため、一軸延伸シートに塗布したコート液は乾燥させずにテンターに導くと、横延伸温度及びその前の予熱温度を高く設定する必要がある。その結果、フィルムが結晶化による白化（ヘイズが高くなる）や破断が生じやすくなる。そのため、コート後に40～100℃で易接着性塗布層を乾燥させることが好ましい。100℃を越えると、一軸延伸シートの結晶化が著しくなり、白化や破断の原因となりやすい。40℃未満では、乾燥が不十分となりやすい。

【0071】

また、生産性及び易接着性塗布層の安定性を考慮しながら熱風速度を制御することが好ましい。これは機台や製膜速度に依存するが、15～25 m/秒の熱風を当てることが好ましいようである。

【0072】

本発明のポリエステルフィルムを形成する基材フィルムは、還元粘度が好ましくは0.

70~1.50、より好ましくは0.80~1.10である。0.70未満では、柔軟性が乏しいため実用使用による金属又は無機酸化物の蒸着層が破壊しやすくなりガスバリアの安定性に欠ける。1.50を越えると、フィルムの延伸工程での破断が多発することが多く好ましくない。

【0073】

本発明のポリエステルフィルムを形成する基材フィルムに含有させることができるリン化合物としては、押出機内での安定性を考えると融点は200℃以上、分子量は200以上のものがよい。これらのリン化合物は、種類により最適添加量が異なるが、そのエステル交換反応抑制からみると、0.01~0.3重量%混合するのが好ましい。なお、飲料缶など食品用途に使用する場合はFDA（米国食品医薬品局）、ポリオレフィン等衛生協議会などの基準を満たす化合物及び量で使用する必要がある。

【0074】

なお、本発明のポリエステルフィルムは、上述した方法を採用して製造することができるが、他の方法により製造することは本発明のポリエステルフィルムの特性を満たす限り任意であり、必ずしも上記方法に限定されるものではない。

【0075】

本発明のポリエステルフィルムを形成する基材フィルムは、厚みが好ましくは3~1000 μ m、より好ましくは5~70 μ mである。

【0076】

本発明のポリエステルフィルムの易接着性塗布層の少なくとも一方の面に金属蒸着層又は無機酸化物蒸着層を形成させることができる。金属蒸着層を形成するのに好適な金属としては、アルミニウム、パラジウム、亜鉛、ニッケル、金、銀、銅、インジウム、錫、クロム、チタンなどが挙げられる。代表的にはアルミニウムが用いられる。また、無機酸化物蒸着層を形成するのに好適な無機酸化物としては、透明性とガス遮断性を示す無機酸化物の蒸着層が形成できればよく金属の酸化物、非金属の酸化物が広く用いられ、特に酸化珪素及び／又は酸化アルミニウムを主成分とした蒸着層が好適である。

【0077】

本発明のポリエステルフィルムは、従来、ナイロンフィルムが使用されている用途、具体的には耐ピンホール性や耐破袋性が要求される食品用包装材として、特にポリエステルが耐熱性や吸湿寸法安定性に優れる点を活用してボイル処理やレトルト処理加工を施す水産加工品、漬物、惣菜、蓄肉加工品等の包装材として有効に活用することができる。さらにペットフード、農薬、肥料、輸液パック、あるいは半導体や精密材料包装など医療、電子、化学、機械などの産業材料包装にも有効に活用することができる。また、耐熱性や耐衝撃性、結晶化特性を活かし、真空成形や圧空成形を利用する成形容器などの包装材やカード、電子機器ケースの材料としても有用である。

【実施例】

【0078】

以下、実施例により具体的に説明する。なお、本発明における各特性値は、次のようにして測定した。

【0079】

1. 還元粘度 (η_{sp}/c)

ポリマー0.125gをフェノール/テトラクロロエタン=6/4（重量比）25mLに溶解しウペローデ粘度管を用いて25℃で測定した。単位はdL/gである。樹脂はチップの形状で、フィルムは細断して測定に供する。

【0080】

2. 初期弾性率

JIS-K-7127-1989に従い、オートグラフ（島津製作所社製：AG-5000A）を用いて行った。

【0081】

3. 熱収縮率

サンプルを10mm×150mmにカットし、100mm間隔で標線を入れたものを10本作成する。その後、無荷重下で150℃のギアオープン中に30分間放置し、取り出した後に室温で標線の間隔を測定して、下式に従い求め、10本の平均値を各サンプルの熱収縮率(%)した。

【0082】

$$\text{熱収縮率} = ((A - B) / A) \times 100$$

A: 加熱前の標線の間隔距離

B: 加熱後の標線の間隔距離

【0083】

4. ヘイズ

JIS-K-7105-1981に基づき、濁度計(日本電色工業社製:NDH2000)を使用して測定し、表されるヘイズ(HZ)の値を使用した。

【0084】

5. 印刷物の見え方

モダンマシナリー社製3色グラビア印刷機を用いて、得られたポリエステルフィルムの易接着性塗布層の表面に、大日本インキ化学工業社製グラビアインキ「ユニビアA」の青、赤、白を3色連続でグラビア印刷し、裏面から見たときに鮮明に見えたものは○、見えにくければ×とした。なお印刷は、速度50m/分、乾燥温度90℃で実施した。

【0085】

6. ガスバリア性

実施例において得られた、易接着性塗布層を有するポリエステルフィルムを、蒸着源として、3~5mm程度の大きさの粒子状の Al_2O_3 (純度99.5%)と SiO_2 (純度99.9%)を用いた真空蒸着装置に送り、チャンバー内を 1.5×10^{-5} Torrの圧力に保持して、 SiO_2 70重量%と Al_2O_3 30重量%の混合酸化物を15kwの電子線加熱によって蒸発させ、易接着性塗布層に厚さ220Åの無色透明な無機蒸着層を形成した。その後、酸素透過度を酸素透過度測定装置(Modern Controls社製「OX-TRAN-10/50A」)を使用し、湿度50%、温度25℃で測定した。単位は $mL / (m^2 \cdot MPa \cdot 24 \text{ hours})$ 。水蒸気透過度を水蒸気透過度測定装置(Modern Controls社製「PERMATRAN」)を使用し、湿度0%、温度25℃で測定した。単位は $g / (m^2 \cdot 24 \text{ hours})$ 。食品包装の点から、酸素は $50 mL / (m^2 \cdot MPa \cdot 24 \text{ hours})$ 以下、水蒸気は $5.0 g / (m^2 \cdot 24 \text{ hours})$ 以下を合格とした。

【0086】

7. ボイル処理後のガスバリア性

上記の方法で蒸着層を設けたサンプルを15cm×15cmで10枚用意し、3リットルの容器中で95℃の熱水中に攪拌しながら、30分間浸漬した後に23℃65RH%に24hr放置した後に、6項と同様に酸素透過度、水蒸気透過度を測定した。食品包装の点から、酸素は $50 mL / (m^2 \cdot MPa \cdot 24 \text{ hours})$ 以下、水蒸気は $10 g / (m^2 \cdot 24 \text{ hours})$ 以下を合格とした。

【0087】

8. 落袋試験

得られたポリエステルフィルムの易接着性塗布層面にシーラントフィルムとして未延伸ポリプロピレンフィルム(東洋紡績社製:P1153(50μm))をドライラミネートし、インパルスシーラーで4方をシールし、150mm×150mmの水が充填された袋を10個作成し、125℃30分間レトルト処理し、これを5℃環境下で1mの高さから繰り返し20回落下させ、破袋又は水漏れを起こした回数で表した。好ましくは10回以上、より好ましくは15回以上である。10回未満では、包装物の運搬に支障をきたす。

【0088】

9. 衝撃強度

フィルムインパクトテスター（東洋精機製作所社製：製造番号 T-84-3）を使用し、測定フィルムをクランプで押さえ付け、1/2 インチ径半球衝撃ヘッドで突き刺し、サンプルの衝撃強度を測定した。サンプルは 10 枚用意し、インパクトする面を変え 5 枚ずつ測定した。サンプルは 100 mm × 100 mm 以上に切り、サンプルを固定するリングは内径 30 mm であった。求めたサンプルの衝撃強度の平均値を求め、その値を厚さ 1 mm あたりに換算してフィルムの衝撃強度 (J/mm) として求めた。

【0089】

(実施例 1)

(コート液の調整)

ポリエステル樹脂水分散体（東洋紡績社製：MD1200、固形分 30 重量%）100 重量部、メチル化メラミン（住友化学社製：M-30W）40 重量部、コロイダルシリカ粒子（日産化学工業社製：スノーテックス OL、平均粒径 40 nm）の 20 重量% 水分散液 20 重量部、水 410 重量部、イソプロピルアルコール 50 重量部を混合し、固形分濃度 10% の塗布液を調製した。

【0090】

(フィルムの作成)

樹脂 A として予め二酸化珪素 (F)（富士シリシア社製：サイリシア 310）を 2000 ppm 重合時に添加したポリエチレンテレフタレート樹脂 (A1)（還元粘度 0.75）、樹脂 B としてポリブチレンテレフタレート樹脂 (B1)（還元粘度 1.20）、また有機リン化合物（旭電化工業社製：アデカスタブ PEP-45）を 1% 添加したポリブチレンテレフタレート樹脂 (B2)（還元粘度 1.10）、ポリエステル C として予めタルク (D)（電顕法による平均粒径 3.5 μ m）を 2% 重合時に添加したポリブチレンテレフタレート (C1)、（共重合モノマー：テレフタル酸／セバシン酸／エチレングリコール／1,4-ブタンジオール）（90/10/60/40（モル比）分子量 2000）をそれぞれ用意した。それらを A1/B1/B2/C1 = 40/56/2/2（重量部）となるように単軸押出機（スクリュー 65 ϕ ：三菱重工業製 UB）に投入した。押出機の温度設定は、押出機の供給部 (Ex1)、圧縮部 (Ex2)、計量部 (Ex3) 及びフィルタまでの流路、フィルタ部、ダイまでの流路、ダイの温度設定を行うようにし、Ex1 は 240℃、Ex2 からフィルタ部までは 260℃、それ以降は 255℃ に設定して樹脂を供給した。なお、樹脂が T-ダイから押出された直後に実測した樹脂の温度は 258℃ であった。なおフィルタは 200 メッシュのものを使用した。T-ダイから押出された樹脂は、静電密着法にて 20℃ に冷却したロール上で急冷し、厚さ約 200 μ m の未延伸シートを得た。そのシートを、ロール延伸機に供給し、63℃ で 3.3 倍に縦方向に延伸した。その後にワイヤーバーでコート液を塗布し、70℃ の熱風を 20 m/秒で 30 秒間コート面に当てることにより乾燥し、引き続いてテンター内において 88℃ で 3.6 倍に横延伸し、そのままテンター内にて 200℃ で約 10 秒、220℃ で約 10 秒、4% 横方向に緩和しながら、約 16 μ m のポリエステルフィルムを得た。

【0091】

また、得られたポリエステルフィルムの易接着性塗布層（コート層）の表面に SiO₂ と Al₂O₃ の混合無機酸化物からなる厚さ 220 Å の無色透明な蒸着層を持つポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を評価してその結果を表 1 に示す。

【0092】

(実施例 2)

各樹脂の混合比率を A1/B1/B2/C1 = 75/21/2/2（重量部）とした以外は、実施例 1 と同様の方法でポリエステルフィルム及び蒸着層を形成したポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を評価してその結果を表 1 に示す。

【0093】

(実施例 3)

各樹脂の混合比率を A1/B1/B2/C1 = 25/71/2/2（重量部）とした以外は、実施例 1 と同様の方法でポリエステルフィルム及び蒸着層を形成したポリエステル

フィルムを得た。得られたフィルムの特性を評価してその結果を表1に示す。

【0094】

(実施例4)

コート液の乾燥を、90℃の熱風を15m/秒で30秒間コート面に当てることにより行った以外は、実施例1と同様の方法でポリエステルフィルム及び蒸着層を形成したポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を評価してその結果を表1に示す。

【0095】

(比較例1)

コート液の乾燥を、110℃の熱風を15m/秒で20秒間コート面に当てることにより行った以外は、実施例1と同様の方法でポリエステルフィルム及び蒸着層を形成したポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を評価してその結果を表1に示す。

【0096】

(比較例2)

コート液の乾燥を、70℃の熱風を35m/秒で30秒間コート面に当てることにより行った以外は、実施例1と同様の方法でポリエステルフィルム及び蒸着層を形成したポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を評価してその結果を表1に示す。

【0097】

(実施例5)

コート液を以下のようにした以外は、実施例3と同様の方法において、ポリエステルフィルム及び蒸着層を形成したポリエステルフィルムを得た。

【0098】

(共重合ポリエステルの調製)

攪拌機、温度計、および部分還流式冷却器を具備したステンレススチール製オートクレーブに、ジメチルテレフタレート345部、1,4-ブタンジオール211部、エチレングリコール270部、およびテトラ-*n*-ブチルチタネート0.5部を仕込み、160℃から220℃まで、4時間かけてエステル交換反応を行った。次いで、フマル酸14部及びセバシン酸160部を加え、200℃から220℃まで1時間かけて昇温し、エステル化反応を行った。次いで255℃まで昇温し、反応系を徐々に減圧した後、0.22mmHgの減圧下で1時間30分反応させ、共重合ポリエステルを得た。得られたポリエステルは、重量平均分子量20000、淡黄色透明であった。

【0099】

(自己架橋性ポリエステル系グラフト共重合体)

攪拌機、温度計、還流装置と定量滴下装置を備えた反応器に、上記共重合ポリエステル樹脂75部、メチルエチルケトン56部及びイソプロピルアルコール19部を入れ、65℃で加熱、攪拌し、樹脂を溶解した。樹脂が完溶した後、無水マレイン酸15部をポリエステル溶液に添加した。次いで、スチレン10部、およびアゾビスジメチルバレロニトリル1.5部を12部のメチルエチルケトンに溶解した溶液を0.1mL/minでポリエステル溶液中に滴下し、さらに2時間攪拌を続けた。反応溶液から分析用のサンプリングを行った後、メタノール5部を添加した。次いで、水300部とトリエチルアミン15部を反応溶液に加えて、1時間攪拌した。その後、反応器内温を100℃に上げ、メチルエチルケトン、イソプロピルアルコール、過剰のトリエチルアミンを蒸留により留去し、水分散グラフト重合樹脂を得た。該水分散グラフト樹脂は淡黄色透明で、ガラス転移温度-10℃であった。

【0100】

(コート液の調整)

該水分散グラフト樹脂とポリエステル系樹脂として、テレフタル酸/イソフタル酸/5-スルホイソフタル酸/エチレングリコール/1,4-ブタンジオールを25/20/5/25/25(重量比)で共重合させた水系ポリエステル樹脂とを重量比で90:10、固形分濃度10%になるように水:イソプロピルアルコール=9:1(重量比)で希釈したものをコート液とした。得られたフィルムの特性を評価してその結果を表1に示す。

【0101】

(実施例 6)

ポリブチレンテレフタレート樹脂の代わりに、還元粘度 0.83 のポリトリメチレンテレフタレート樹脂とした以外は、実施例 3 と同様の方法でポリエステルフィルム及び蒸着層を形成したポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を評価してその結果を表 1 に示す。

【0102】

(比較例 3)

コート液を塗布しなかった以外は、実施例 3 と同様の方法において、ポリエステルフィルムを形成する基材フィルム及び蒸着層を形成したフィルムを得た。得られたフィルムの特性を評価してその結果を表 1 に示す。

【0103】

(比較例 4)

実施例 1 において、縦延伸倍率を 2.5 倍、横延伸倍率を 2.5 倍とした以外は、同様の方法でポリエステルフィルム及び蒸着層を形成したフィルムを得た。得られたフィルムの特性を評価してその結果を表 1 に示す。

【0104】

(比較例 5)

実施例 1 において、押出機の温度 $E \times 1$ 、 $E \times 2$ 、 $E \times 3$ 及びフィルタまでの流路、フィルタ部、ダイまでの流路、ダイの温度設定を全て 290℃とした以外は同様の方法でポリエステルフィルム及び蒸着層を形成したフィルムを得た。

得られたフィルムの特性を評価してその結果を表 1 に示す。

【0105】

【表1】

	還元粘度 (dL/g)	初期弾性率 (GPa) (縦/横)	熱収縮率 (%) (縦/横)	ヘイズ (%)	印刷後 の 見え方	蒸着後の		蒸着、ボイル処理後の		衝撃強度 (J/mm)	落袋試験 (回)
						酸素 透過度	水蒸気 透過度	酸素 透過度	水蒸気 透過度		
実施例1	0.85	2.7/2.8	2.5/1.1	3.8	○	12	2.5	24	3.3	71	17
実施例2	0.89	3.8/4.1	2.0/0.8	2.8	○	10	1.0	12	1.4	70	18
実施例3	0.97	3.1/3.2	1.9/0.7	2.0	○	14	1.8	16	2.1	72	18
実施例4	0.94	3.2/3.2	1.8/0.6	2.9	○	15	1.7	20	2.0	74	18
比較例1	0.93	3.1/3.2	2.1/0.9	9.4	×	82	33.5	241	20以上	73	17
比較例2	0.93	3.1/3.1	2.2/0.9	7.2	×	65	21.3	195	20以上	71	17
実施例5	0.95	3.0/3.2	1.9/0.8	2.9	○	12	1.2	15	1.9	73	18
実施例6	0.85	3.3/3.5	2.1/0.8	1.8	○	16	2.2	20	2.8	68	16
比較例3	0.94	3.1/3/2	1.8/0.6	1.2	○	35	4.2	380	20以上	71	16
比較例4	0.85	1.6/1.6	1.4/0.8	1.8	○	16	2.2	20	2.8	88	17
比較例5	0.71	2.7/2.7	1.8/0.6	1.2	○	35	4.2	380	20以上	28	3

単位: 酸素透過度 $\text{mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{MPa} \cdot 24\text{hours})$ 、水蒸気透過度 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{hours})$

【0106】

以上、本発明のポリエステルフィルムについて、複数の実施例に基づいて説明したが、本発明は上記実施例に記載した構成に限定されるものではなく、各実施例に記載した構成

を適宜組み合わせる等、その趣旨を逸脱しない範囲において適宜その構成を変更することができるものである。

【産業上の利用可能性】

【0107】

以上、本発明のポリエステルフィルムは、機械的強度、耐熱性、耐薬品性、絶縁性、熱寸法安定性に優れるという特性を有していることから、強靱性、耐ピンホール性、耐屈曲性、耐落下破袋性及び耐衝撃性等を要求される分野であるボイルやレトルト処理を必要とする用途に好適に用いることができるほか、例えば、熱成形や真空成形が可能な分野、水分含有食品や薬品等の包装袋などの用途にも用いることができる。

【書類名】要約書**【要約】**

【課題】機械的強度、耐熱性、耐薬品性、絶縁性、熱寸法安定性に優れ、かつ強靱性、耐ピンホール性、耐屈曲性、対落下破袋性及び耐衝撃性等を要求される分野であるボイルやレトルト処理を必要とする分野、熱成形や真空成形が可能な分野、水分含有食品や薬品等の包装袋など各種用途に供するのに適したポリエステルフィルムを提供すること。

【解決手段】少なくとも一方向の初期弾性率が2.5～10GPa、衝撃強度が40～10000J/mm、少なくとも一方向の150℃での熱収縮率が-0.5～6%である基材フィルムの少なくとも一方の面に易接着性塗布層を有し、ヘイズが0.001～7%であることを特徴とする。

【選択図】なし

特願 2003-295636

出願人履歴情報

識別番号

[000003160]

1. 変更年月日

1990年 8月10日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

氏名

東洋紡績株式会社